

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003年12月31日 (31.12.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/000861 A1

(51) 国際特許分類7: C07H 15/04, 1/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/007613

(22) 国際出願日: 2003年6月16日 (16.06.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-178319 2002年6月19日 (19.06.2002) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社
上野製薬応用研究所 (KABUSHIKI KAISHA UENO
SEIYAKU OYO KENKYUSHO) [JP/JP]; 〒541-8543 大
阪府 中央区 高麗橋 2 丁目 4 番 8 号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 上野 隆三
(UENO,Ryuzo) [JP/JP]; 〒662-0038 兵庫県 西宮市 南
郷町 10-27 Hyogo (JP). 本多 純哉 (HONDA,Junya)
[JP/JP]; 〒669-1133 兵庫県 西宮市 東山台 2-29 西

宮名塩ウインディビルズ 見晴らしの丘 502 Hyogo
(JP). 古川 陽二郎 (FURUKAWA,Yojiro) [JP/JP]; 〒
664-0851 兵庫県 伊丹市 中央 4-4-2-203 Hyogo
(JP).

(74) 代理人: 大島 正孝 (OHSHIMA,Masataka); 〒160-0004
東京都 新宿区 四谷四丁目 3 番地 福屋ビル 大島特許
事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(国内): AU, CA, CN, JP, KR, US.

(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受
領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイドスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING CRYSTALLINE MALTITOL

(54) 発明の名称: 結晶状マルチトールの製造方法

WO 2004/000861 A1

(57) Abstract: A process for efficiently producing crystalline maltitol at low cost in a short time with satisfactory working efficiency without using any seed crystal. The process comprises feeding a first aqueous maltitol solution to a kneading apparatus to knead and cool the solution therein, subsequently feeding a second aqueous maltitol solution having a high solid concentration in place of the first aqueous maltitol solution to continuously knead and cool the resultant mixture and thereby produce a plastic mass, cooling the mass to form a solidification product, and then pulverizing it. Alternatively, the process comprises feeding an aqueous maltitol solution to a kneading apparatus to knead and cool it, subsequently adding water thereto, continuously kneading and cooling the resultant mixture to produce a plastic mass, cooling the mass to form a solidification product, and then pulverizing it.

(57) 要約: 種結晶を使用することなく、作業性が良く、低コストで、短時間のうちに効率よく結晶状マルチトールを製造する方法が提供される。その方法は、第1マルチトール水溶液を混練装置に供給して混練および冷却し、その後、第1マルチトール水溶液を高固体分濃度の第2マルチトール水溶液に変更して供給しさらに継続して混練および冷却することにより可塑性塊を製造しそしてそれを冷却して固化物とした後、粉碎するあるいは別法として、マルチトール水溶液を混練装置に供給して混練および冷却し、その後水を添加し、さらに継続して混練および冷却することにより可塑性塊を製造し、それを冷却して固化物とした後、粉碎する。

明細書

結晶状マルチトールの製造方法

5 技術分野

本発明は、結晶状マルチトールの製造方法に関する。

従来の技術

マルチトールは消化管内で消化吸収されにくく、口内細菌によって発酵し難いことから低カロリー食品、ダイエット食品、低齶性食品、糖尿病患者用等に用いる甘味料として利用されている。しかしながらマルチトールは、その乾燥品が著しく吸湿、潮解し易く、粉末状になり難いため、その取扱いが不便であるという問題点があった。

この問題を解決するため、マルチトールの結晶化あるいは粉末化のために多くの技術が提案されている。特公平7-14953号公報には、マルチトール水溶液を細長い冷却・混練ゾーンを有する押出し機に連続的に供給し、種結晶の存在下で冷却・混練してマルチトールマグマを生成させた後、押出しノズルから連続的に押出すことによってマルチトール含蜜結晶なるものを製造する方法が提案されている。

しかしながら、種結晶を用いた製造方法では、製造速度を向上させるためには種結晶の添加量を增量する必要があり、別途大量の種結晶を用意しなければならず製造工程が煩雑になる等の問題を有していた。

発明の開示

25 本発明の目的は、従来のマルチトール含蜜結晶の製造方法に比べ、製造効率が格段に改善された結晶状マルチトールの新規な製造方法を提供することにある。本発明の他の目的は、種結晶を使用することなく、作業性が良く、低コストで、短時間のうちに効率よく結晶状マルチトールを製造する新規方法を提供すること

にある。

本発明のさらに他の目的および利点は、以下の説明から明らかになろう。

本発明の上記目的および利点は、本発明によれば、第1に、第1マルチトール水溶液を混練装置に供給して混練および冷却し、その後、第1マルチトール水溶液を高固体分濃度の第2マルチトール水溶液に変更して供給しさらに継続して混練および冷却することにより可塑性塊を製造し、この可塑性塊を冷却して固化物とした後それを粉碎することを特徴とする結晶状マルチトールの製造方法（以下、第1発明と称することがある）によって達成される。

また、本発明の上記目的および利点は、本発明によれば、第2に、マルチトール水溶液を混練装置に供給して混練および冷却し、その後水を添加し、さらに継続して混練および冷却することにより可塑性塊を製造し、この可塑性塊を冷却して固化物とした後それを粉碎することを特徴とする結晶状マルチトールの製造方法（以下、第2発明と称することがある）によって達成される。

15 発明の好ましい実施態様

以下、本発明方法について詳述する。

第1発明においては、結晶状マルチトールを製造する際に固体分濃度の異なる少なくとも2種類の原料が使用される。即ち、最初に混練装置に供給される第1マルチトール水溶液（以下、第1原料という）には比較的低固体分濃度のものが20 使用され、次に供給されるマルチトール水溶液（以下、第2原料という）には第1原料に比べ高固体分濃度の第2マルチトール水溶液が使用される。これにより従来から一般的に行われていた種結晶を別途用意し、継続的に装置内に添加する工程を省略することが可能となる。第1および第2原料の各濃度は限定されるものではないが、第1原料は第2原料よりも低固体分濃度であることが重要である。

25 例えば、第1原料としては、固体分濃度70～97重量%、純度88重量%以上のマルチトール水溶液が好ましく、固体分濃度93～96重量%、純度90重量%以上のマルチトール水溶液がより好ましい。また、第2原料としては、固体分濃度97.5～99.5重量%、純度88重量%以上のマルチトール水溶液が

好ましく、固形分濃度98～99重量%、純度90重量%以上のマルチトール水溶液がより好ましい。

上記第1および第2原料の供給速度は、使用する混練装置の種類や能力によつて異なるため適宜設定する必要があるが、各々の混練装置において製造効率が最5 適となるように第1および第2原料の供給速度を設定すればよい。また、第1および第2原料の供給速度は、同一である必要はなく、異なる速度で供給してもよい。例えばKRCニーダーS2型((株)栗本鐵工所製)を混練装置として使用した場合には、第1原料の供給速度が約0.1～6.0kg/hr、第2原料の供給速度が約0.1～15kg/hrが好ましい。

10 また、原料供給時における混練装置のジャケット温度は、発生する結晶化熱を除去できる温度に調節すればよく、KRCニーダーS2型((株)栗本鐵工所製)を使用した場合には、110℃以下が好ましく、95℃以下がより好ましい。このジャケット温度は、結晶化熱の発生具合によって第1および第2原料供給時において各々設定してもよい。

15 原料を混練装置に供給する際の温度は、マルチトール結晶が析出しない温度が好ましい。流動性が高い方が取り扱いやすい点や、可塑性塊を形成させる上での調節のし易さ等を考慮して、第1原料が約90～120℃、第2原料が120～140℃であるのが好ましい。

第1発明において、第1原料から第2原料への切り替えは、第1原料を混練装置に投入後、混練装置内あるいは混練装置の排出部から白色不透明の可塑性塊の生成が確認された後に行うのが好ましい。この切り替えを行うことによって、結晶状マルチトールの製造効率が改善される。

20 第2発明においては、第1発明のように2種類の原料を用いる必要はなく、1種類の原料で結晶状マルチトールの製造が可能である。その際、原料となるマルチトール水溶液としては、固形分濃度97.5～99.5重量%、純度88重量%以上のものが好ましく、固形分濃度98～99重量%、純度90重量%以上のものがさらに好ましい。

原料のマルチトール水溶液の供給速度は、第1発明における第1原料の供給速

度の場合と同様である。結晶状マルチトールの製造効率をより改善するために、後述する水の添加工程後に原料の供給速度を第1発明における第2原料の供給速度と同様の速度に変更することができる。原料の供給速度の切換は混練装置内あるいは混練装置の排出部から白色不透明の可塑性塊の生成が確認された後に行う

5 のが好ましい。

第2発明においては、上記の如く、原料供給後に水の添加を行う。この水は水道水のごとき水でよいが、純粋で清浄な結晶状マルチトールを製造するためにイオン交換水を用いるのが好ましい。

添加する水の量は、原料のマルチトール水溶液100重量部に対して、好ましくは約1.0～7.0重量部程度である。水の添加操作は、結晶状マルチトールの生成具合によって、数回から十数回に分けて行うことができる。また、ポンプ等を用いて連続的または断続的に混練装置内に添加することができる。水の添加時期は、使用する混練装置によって異なるが、混練装置内部に原料が十分に行き渡った後、例えば原料液が排出口から排出されるのを確認してから添加すればよ

15 い。

また、混練装置のジャケット温度は第1発明と同様であるが、水の添加工程前後で変更しても構わない。

本発明において原料の調製は、固体分濃度約70重量%程度のマルチトール水溶液を濃縮して製造する。その際、常圧下で加熱して水分を除去するとマルチトール水溶液が着色することがあるため、減圧下で濃縮を行うことが好ましい。着色された原料を使用すると、目的とする結晶状マルチトールの生成を妨げることがあるため、可能な限り無色透明の原料を調製することが大切である。

本発明において使用可能な混練装置としては、混練・冷却が同時にできるものであれば開放型、密閉型あるいは回分式、連続式の種類を問わず使用可能であり、特に限定されない。好ましくは混練・冷却後、排出口から連続的に押し出すことができるものがよい。そのような混練装置としては、例えばエクストルーダー、コンティニアスニーダー、ミクストロン、ニーデックス等が挙げられる。その中でもエクストルーダーがより好ましく用いられる。エクストルーダーとしては、

例えばKRCニーダー（（株）栗本鐵工所製）、食品用2軸エクストルーダー（日本製鋼所製）、二軸クッキングエクストルーダー（独W&P社製）等のエクストルーダーが挙げられる。

連続式の混練装置から可塑性塊を排出する際、その形状としてヌードル状、リボン状、棒状、板状等の任意の形とすることができます。その後の冷却、粉碎等の工程を考慮に入れるとヌードル状またはリボン状に排出するのが好ましい。その際、排出口に付設する多孔板としては、孔径約2～5mm、開孔率約10～40%のものが好ましく用いられる。

冷却方法は特に制限されないが、例えば混練装置から排出される可塑性塊に直接冷風をあてる方法や室温に放置する方法、金属網製のベルト上で冷風により室温程度まで冷却する方法等が採用できる。

得られた結晶状マルチトールは、乾燥工程なしに粉碎することで粉末状や顆粒状にすることができる。粉碎、造粒方法は、特に限定的ではない。通常の粉碎機、造粒機を用いることができる。また、必要であれば得られた粉末や顆粒を通常行われる乾燥方法で乾燥してもよい。

以下、実施例および比較例により、本発明をさらに詳述する。

実施例

実施例1

20 細長い混練・冷却ゾーンを有する連続式ニーダー（（株）栗本鐵工所製KRCニーダーS2型、60 rpm、ジャケット温度=80°C）に第1原料としてマルチトール水溶液（純度=90重量%、固形分濃度=約95重量%、110°C、無色透明）を4kg/hの速度で連続的に供給して継続的に混練および冷却したところ、しばらくして排出部の多孔板より白色不透明の可塑性塊の排出が確認された。その後、第2原料としてマルチトール水溶液（純度=90重量%、固形分濃度=約98重量%、125°C、無色透明）を4kg/hの速度で連続的に供給したところ、排出部の多孔板からヌードル状の可塑性塊が連続的に排出された。その後、第2原料の供給速度8kg/h、ジャケット温度55°Cに設定したが、

ヌードル状の可塑性塊は安定して排出された。この可塑性塊を30℃以下になるまで送風下で冷却し、固化物とした後、パワーミルP-3型((株)ダルトン製)に200kg/hrで供給して粉碎し、良質の結晶状マルチトールを得た。

実施例2

5 細長い混練・冷却ゾーンを有する連続式ニーダー((株)栗本鐵工所製KRCニーダーS2型、60rpm、ジャケット温度=80℃)に原料のマルチトール水溶液(純度=92重量%、固体分濃度=約97.6重量%、130℃、無色透明)を4kg/hの速度で連続的に供給し、原料の供給開始から5分後に脱イオン水を0.12kg/hrの速度で添加し、継続して混練および冷却した。排出部の多孔板より白色不透明の可塑性塊の排出が確認されたところで水の添加を中止したところ、排出部の多孔板からヌードル状の可塑性塊が連続的に排出された。その後、原料の供給速度を8kg/hr、ジャケット温度55℃に設定したが、ヌードル状の可塑性塊は安定して排出され続けた。この可塑性塊を30℃以下になるまで送風下で冷却し、固化物とした後、パワーミルP-3型((株)ダルトン製)に200kg/hrで供給して粉碎し、良質の結晶状マルチトールを得た。

15 以上のとおり、本発明方法によれば、種結晶を使用することなく、従って作業性は良く、低コストで、短時間で効率的に結晶状マルチトールを製造することができる。

請 求 の 範 囲

1. 第1マルチトール水溶液を混練装置に供給して混練および冷却し、その後、
第1マルチトール水溶液よりも高固体分濃度の第2マルチトール水溶液を供給し
5 て継続して混練および冷却せしめ、生成した可塑性塊を冷却して固化物としそし
てこの固化物を粉碎することを特徴とする結晶状マルチトールの製造方法。
2. 第1マルチトール水溶液の固体分濃度が、70～97重量%でありそして第
2マルチトール水溶液の固体分濃度が97.5～99.5重量%である請求項1
10 に記載の方法。
3. マルチトール水溶液を混練装置に供給して混練および冷却し、その後水を添
加して継続して混練および冷却せしめ、生成した可塑性塊を冷却して固化物とし
そしてこの固化物を粉碎することを特徴とする結晶状マルチトールの製造方法。
15
4. マルチトール水溶液の固体分濃度が97.5～99.5重量%である請求項
3記載の方法。
5. 水の添加を数回に分けて行うことを特徴とする請求項3記載の方法。
20
6. 混練装置が冷却装置付きの連続式混練押出装置である請求項1または3記載
の結晶状マルチトールの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/07613

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07H15/04, 1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07H1/00-1/08, 15/04-15/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus (STN), WPI (DIALOG)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-132587 A (Towa Chemical Industry Co., Ltd.), 20 May, 1997 (20.05.97), Particularly, example 2, refer to the paragraph of "Continuous Crystallization" (Family: none)	1-6
A	JP 6-234786 A (Towa Chemical Industry Co., Ltd.), 23 August, 1994 (23.08.94), Particularly, examples 1, 2 (Family: none)	1-6
A	EP 937733 A2 (KABUSHIKI KAISHA HAYASHIBARA SEIBUTSU KAGAKU KENKYUJO), 25 August, 1999 (25.08.99), & JP 11-217395 A & CN 1239099 A & US 6120612 A & TW 429261 A	1-6

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&"	document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search
16 September, 2003 (16.09.03)Date of mailing of the international search report
28 October, 2003 (28.10.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/07613

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 202165 A1 (ROQUETTE FRERES), 20 November, 1986 (20.11.86), & EP 202165 B1 & FR 2581999 A & DE 3663143 G & JP 61-268696 A & JP 7-630 B2	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 C07H15/04, 1/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 C07H1/00-1/08, 15/04-15/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

Cap1us (STN) WPI (DIALOG)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 9-132587 A (東和化成工業株式会社) 1997.05.20 特に、実施例2の【連続結晶化】の項を参照。 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 6-234786 A (東和化成工業株式会社) 1994.08.23 特に、実験例-1, 2を参照。 (ファミリーなし)	1-6

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16. 09. 03

国際調査報告の発送日 28.10.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

内田 俊生

4P 8214



電話番号 03-3581-1101 内線 3492

C (続き) . 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	EP 937733 A2 (KABUSHIKI KAISHA HAYASHIBARA SEIBUTSU KAGAKU KENKYUJO) 1999. 08. 25 & JP 11-217395 A & CN 1239099 A & US 6120612 A & TW 429261 A	1 - 6
A	EP 202165 A1 (ROQUETTE FRERES) 1986. 11. 20 & EP 202165 B1 & FR 2581999 A & DE 3663143 G & JP 61-268696 A & JP 7-630 B2	1 - 6